



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 177120

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 308929

(51) IntCl⁶:
C07D 319/06

(22) Data zgłoszenia: 02.06.1995

(54) Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów i sposób ich wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.12.1996 BUP 25/96

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.1999 WUP 09/99

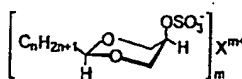
(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Wrocławska, Wrocław, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Andrzej Piasecki, Wrocław, PL
Bogdan Burczyk, Wrocław, PL
Adam Sokołowski, Wrocław, PL
Urszula Kotlewska, Nysa, PL

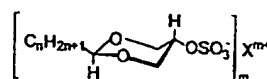
(74) Pełnomocnik:
Guzikowska Dorota,
Politechnika Wrocławska

(57) 1. Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których n wynosi od 7 do 13, m wynosi 1 lub 2, X stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

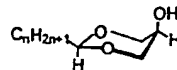
2. Sposób wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych odpowiednio 1 i 2, w których n wynosi od 7 do 13, m wynosi 1 lub 2, X stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy, znamienny tym, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i/lub 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w rozworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachloru węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik a pozostałość oczyszcza się lub pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęgla metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków zdefiniowanego powyżej lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.



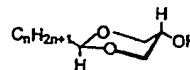
wzór 1



wzór 2



wzór 3



wzór 4

Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów i sposób ich wytwarzania

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

2. Sposób wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i/lub 4, w których *n* ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik a pozostałość oczyszcza się lub pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków zdefiniowanego powyżej lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub mieszaniny pochodnych 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1.1:2.3 do 1:1.2:2.5.

4. Sposób wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych, odpowiednio, 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych, odpowiednio, 3 i 4, w których *n* ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla, poddaje się reakcji z tritlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu tritlenek siarki-pirydyna, po czym odparowuje się rozpuszczalnik a pozostałość oczyszcza się lub pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków zdefiniowanego powyżej lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub mieszaniny pochodnych 1,3-dioksanu do kompleksu tritlenek siarki-pirydyna zawiera się w granicach od 1:1.1 do 1:1.2.

* * *

Przedmiotem wynalazku są nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

Nowe sole wykazują aktywność powierzchniową na granicach międzyfazowych i przeznaczone są do stosowania jako składniki aktywne środków piorących, zwilżających, solubili-

zujących, spieniających, antyspieniających, emulgujących, myjących, dyspergujących indywidualnie lub w ich mieszaninach lub w mieszaninach z innymi substancjami powierzchniowo aktywnymi, w wyrobach dla chemii gospodarczej, przemysłu włókienniczego, olejach smarowych i smarach, itp. środkach pomocniczych.

Siarczany alkilowe, otrzymywane w reakcji siarczanowania długotańczuchowych alkoholi alifatycznych lub w reakcji addycji kwasu siarkowego do węglowodorów nienasyconych i następnie neutralizacji powstałych kwasów alkilosiarkowych ogólnie dostępnymi wodorotlenkami, węglanami lub gazowym amoniakiem, stanowią jedną z najważniejszych grup anionowych związków powierzchniowo czynnych o wielorakich zastosowaniach praktycznych, opisanych w monografii: W. M. Linfield (Ed.), *Anionic Surfactants, Part I and II*, M. Dekker, Inc., New York, USA, 1976. Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3909460 i nr 3948953 znane są sole amonowe siarczanów, otrzymywanych z 5-cio członowych cyklicznych acetalu, 2-mono-podstawionych lub 2,2-dipodstawionych 4-hydroksymetylo-1,3-dioksoalanów, użytych jako półprodukty hydrofobowe. Z polskiego opisu patentowego nr 162441 znany jest sposób wytwarzania powierzchniowo aktywnych siarczanów sodowych, otrzymywanych z 6-cio członowych cyklicznych acetalu, 2,5-dipodstawionych oraz 2,2,5-tripodstawionych 5-hydroksymetylo-1,3-dioksoalanów użytych jako półprodukty hydrofobowe.

Nie są znane sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksoalanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których n wynosi od 7 do 13, m wynosi 1 lub 2, X stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

Wynalazek dotyczy nowych soli siarczanów pochodnych 1,3-dioksoalanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio, 1 i 2, w których n wynosi od 7 do 13, m wynosi 1 lub 2, X stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy NH_4^+ lub kation pirydyniowy $C_5H_5NH^+$.

Wynalazek dotyczy także sposobu wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksoalanów o wzorach ogólnych, odpowiednio, 1 i 2, w których n wynosi od 7 do 13, m wynosi 1 lub 2, X stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy NH_4^+ lub kation pirydyniowy $C_5H_5NH^+$.

Istota wynalazku polega na tym, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych, odpowiednio, 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla, z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje się rozpuszczalnik i oczyszcza pozostałość lub pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość. Korzystne jest, gdy stosunek molowy pochodnej lub mieszaniny pochodnych 1,3-dioksoalanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1.1:2.3 do 1:1.2:2.5.

Istota wynalazku polega i na tym, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych, odpowiednio, 3 i 4, w których n ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla, poddaje się reakcji z tritlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu tritlenek siarki-pirydyna, po czym odparowuje się rozpuszczalnik i oczyszcza pozostałość lub pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość. Korzystne jest gdy stosunek molowy pochodnej lub pochodnych 1,3-dioksoalanu do kompleksu tritlenek siarki-pirydyna zawiera się w granicach od 1:1.1 do 1:1.2.

Zasadniczymi korzyściami wynalazku jest wytwarzanie anionowych związków powierzchniowo czynnych o wysokiej aktywności powierzchniowej, trwałość wytworzonych siarczanów w środowisku obojętnym oraz ich podatność na hydrolizę w środowisku kwaśnym do produktów, nie wykazujących aktywności powierzchniowej, co czyni wytworzone siarczany mało uciążliwymi dla naturalnego środowiska.

Zasadniczymi korzyściami sposobu według wynalazku jest łatwa dostępność półproduktów hydrofobowych otrzymywanych zwłaszcza z czteroskładnikowych mieszanin cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów oraz cis- i trans-2-alkilo-4-hydroksymetylo-1,3-dioksolanów, łatwość prowadzenia reakcji siarczanowania, łatwość uzyskiwania soli siarczanów oraz możliwość otrzymywania związków o zdefiniowanej budowie geometrycznej.

Przedmiot wynalazku wytwarza się według niżej podanych przykładów w reakcjach przedstawionych na rysunku schematami 1 - 3.

Przykład I.

Do roztworu 0.010 kg, tj. 0.0387 mola, mieszaniny cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów w 0.070 dm³ osuszonego tetrachlorku węgla i 2 * 10⁻³ dm³ osuszonej pirydyny, wprowadza się przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze pokojowej, w kilku porcjach, 7.4 * 10⁻³ kg, tj. 0.0464 mola, kompleksu tritlenek siarki-pirydyna. Mieszanie kontynuuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę, a następnie przez 6 - 8 godzin w temperaturze ok. 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego, uzyskuje się 0.0127 kg, tj. 89% mol., mieszaniny powierzchniowo aktywnych soli pirydyniowych siarczanów pochodnych cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów, o ogólnych wzorach 1 i 2, w których n wynosi 11, m wynosi 1, X stanowi kation pirydyniowy C₅H₅NH⁺. Wzór sumaryczny: C₂₀H₃₅NO₆S; zawartość C, H, S, N obliczona, odpowiednio, 57.53, 8.45, 7.68, 3.35 % wag.; wyznaczona, odpowiednio, 57.6, 8.5, 7.7, 3.3 % wag.; temperatura topnienia 372 - 376 K; temperatura punktu Krafft'a dla 1 % wag. wodnego roztworu poniżej 293 K.

Przykład II.

Do roztworu 0.010 kg, tj. 0.0387 mola, mieszaniny cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu w 0,070 dm³ osuszonego tetrachlorku węgla i 8 * 10⁻³ dm³ osuszonej pirydyny, wkrapla się w temperaturze 280 - 285 K, przy intensywnym mieszaniu, w czasie 0.5 godziny, 5.4 * 10⁻³ kg, tj. 0.46 mola, kwasu chlorosulfonowego. Po wkropleniu całości kwasu chlorosulfonowego, mieszanie kontynuuje się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej a następnie przez 6 - 8 godzin w temperaturze około 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość wprowadza się stopniowo w temperaturze pokojowej do zawiesiny 3.7 * 10⁻³ kg, tj. 0.05 mola, wodorotlenku wapnia w 0.15 dm³ wody. Po odparowaniu wody i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego, uzyskuje się 0.012 kg, tj. 86.5% mol., mieszaniny soli wapniowych siarczanów pochodnych cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów, o ogólnych wzorach 1 i 2, w których n wynosi 11, m wynosi 2, X stanowi kation wapniowy Ca. Wzór sumaryczny: C₃₀H₅₈O₁₂S₂Ca; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 50.40, 8.18, 8.97% wag.; wyznaczona, odpowiednio, 50.3, 8.1, 8.8% wag.; temperatura topnienia powyżej 533 K, temperatura punktu Krafft'a powyżej 370 K. Mieszanina powierzchniowo aktywnych soli magnezowych siarczanów pochodnych cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów, o ogólnych wzorach 1 i 2, w których n wynosi 11, m wynosi 2, X stanowi kation magnezowy Mg (85% mol. wydajności) posiada właściwości: wzór sumaryczny: C₃₀H₅₈O₁₂S₂Mg; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 51.53, 8.36, 9.17% wag.; wyznaczona odpowiednio, 51.6, 8.4, 9.2% wag.; temperatura topnienia (rozkładu) powyżej 540 K, temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu poniżej 293 K. Mieszanina powierzchniowo aktywnych soli barowych siarczanów pochodnych cis- i trans-2-heptylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów, o ogólnych wzorach 1 i 2, w których n wynosi 7, m wynosi 2, X stanowi kation Ba (85% mol. wydajności) posiada właściwości: wzór sumaryczny: C₂₂H₄₂O₁₂S₂Ba; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 37.75, 6.05, 9.16% wag.; wyznaczona, odpowiednio, 37.8, 6.0, 9.0; temperatura topnienia (rozkładu) powyżej 540 K; temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu 345 K.

Przykład III.

Produkt reakcji mieszaniny cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów z kompleksem tritlenek siarki-pirydyna jak w przykładzie I, po odparowaniu rozpuszczalnika wprowadza się stopniowo do 0.15 dm^3 alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku amonu, zawierającego 0.1 mola NH_3 . Po odparowaniu nadmiaru amoniaku oraz rozpuszczalników i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego uzyskuje się 0.0114 kg, tj. 83% mol., mieszaniny powierzchniowo aktywnych soli amonowych siarczanów pochodnych cis- i trans-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanów, o ogólnych wzorach 1 i 2, w których n wynosi 11, m wynosi 1, X stanowi kation amonowy NH_4^+ . Wzór sumaryczny: $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{S}$; zawartość C, H, N, S obliczona, odpowiednio, 50.68, 9.36, 3.94, 9.02% wag.; wyznaczona, odpowiednio, 50.8, 9.5, 3.9, 9.1% wag.; temperatura topnienia 416 - 418 K; temperatura produktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu 302 K.

Przykład IV.

Do roztworu 0.010 kg, tj. 0.0387 mola, cis-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu w 0.070 dm^3 osuszonego tetrachlorku węgla i $2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ osuszonej pirydyny, wprowadza się przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze pokojowej, w kilku porcjach, $7.4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, tj. 0.0464 mola, kompleksu tritlenek siarki-pirydyna. Mieszanie kontynuuje się w tej temperaturze przez 1 godzinę, a następnie przez 6 - 8 godzin w temperaturze około 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość wprowadza się stopniowo w temperaturze pokojowej do zawiesiny $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, tj. 0.045 mola, węglanu potasu w 0.1 dm^3 mieszaniny rozpuszczalników, alkohol etylowy-woda (3:1, v/v). Po odparowaniu rozpuszczalników i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego, uzyskuje się 0.0136 kg, tj. 93% mol., powierzchniowo aktywnej soli potasowej siarczanu pochodnej cis-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu o ogólnym wzorze 1, w którym $n = 11$, $m = 1$, X stanowi kation potasowy K. Wzór sumaryczny: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SK}$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 47.84, 7.76, 8.52% wag.; oznaczona, odpowiednio, 47.9, 7.6, 8.3% wag.; temperatura topnienia (rozkładu) 473 - 475 K; temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu 315 K. Powierzchniowo aktywna sól litowa siarczanu pochodnej cis-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu, o ogólnym wzorze 1, w którym n wynosi 11, m wynosi 1, X stanowi kation litowy Li (85% mol. wydajności) posiada właściwości: wzór sumaryczny: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SLi}$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 52.31, 8.49, 9.31% wag.; wyznaczona, odpowiednio, 52.3, 8.4, 9.3% wag.; temperatura topnienia (rozkładu) 475 - 477 K, temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag.; wodnego roztworu poniżej 293 K. Powierzchniowo aktywna sól cezowa siarczanu pochodnej cis-2-undecylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu, o ogólnym wzorze 1, w którym n wynosi 11, m wynosi 1, X stanowi kation cezowy Cs (92% mol. wydajności) posiada właściwości: wzór sumaryczny: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{SCs}$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 38.30, 6.21, 6.81% wag.; wyznaczona, odpowiednio, 38.2, 6.2, 6.7% wag.; temperatura topnienia (rozkładu) 465 - 467 K, temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu 310 K.

Przykład V.

Do roztworu 0.010 kg, tj. 0.0434 mola, trans-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu w 0.080 dm^3 osuszonego tetrachlorku węgla i $2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$ osuszonej pirydyny, wprowadza się przy intensywnym mieszaniu, w temperaturze pokojowej, w kilku porcjach, $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, tj. 0.0521 mola, kompleksu tritlenek siarki-pirydyna. Mieszanie kontynuuje się w tej temperaturze przez 1 godz., a następnie przez 6 - 8 godzin w temperaturze 310 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość wprowadza się stopniowo w temperaturze pokojowej do zawiesiny $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, tj. 0.06 mola węglanu potasu w 0.12 dm^3 mieszaniny rozpuszczalników, alkohol etylowy-woda (3:1, v/v). Po odparowaniu rozpuszczalników i krystalizacji pozostałości z alkoholu etylowego, uzyskuje się 0.0145 kg, tj. 95% mol., powierzchniowo aktywnej soli potasowej siarczanu pochodnej trans-2-nonylo-5-hydroksy-1,3-dioksanu, o ogólnym wzorze 2, w którym n wynosi 9, m wynosi 1, X stanowi kation potasowy K. Wzór sumaryczny $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{SK}$; zawartość C, H, S obliczona, odpowiednio, 44.80, 7.23, 9.20% wag.; oznaczona, odpowiednio, 44.7, 7.3, 9.1% wag.; temperatura topnienia (rozkładu) 476 - 478 K; temperatura punktu Krafft'a dla 1% wag. wodnego roztworu 301 K.

Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów i sposób ich wytwarzania

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

2. Sposób wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych 3 i/lub 4, w których *n* ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla z dodatkiem pirydyny, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym, po czym odparowuje rozpuszczalnik a pozostałość oczyszcza się lub pozostałość wprowadza do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków zdefiniowanego powyżej lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub mieszaniny pochodnych 1,3-dioksanu do kwasu chlorosulfonowego i do pirydyny zawiera się w granicach od 1:1.1:2.3 do 1:1.2:2.5.

4. Sposób wytwarzania nowych soli siarczanów pochodnych cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksanów o wzorach ogólnych, odpowiednio, 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy, **znamienny tym**, że cis- i/lub trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany o wzorach ogólnych, odpowiednio, 3 i 4, w których *n* ma wyżej podane znaczenie, w roztworze rozpuszczalnika, korzystnie w postaci tetrachlorku węgla, poddaje się reakcji z tritlenkiem siarki, korzystnie w postaci kompleksu tritlenek siarki-pirydyna, po czym odparowuje się rozpuszczalnik a pozostałość oczyszcza się lub pozostałość wprowadza się do alkoholowo-wodnego roztworu lub zawiesiny wodorotlenku, węglanu lub wodorowęglanu metalu pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków zdefiniowanego powyżej lub wodorotlenku amonu, rozpuszczalnik odparowuje się i oczyszcza pozostałość.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosunek molowy pochodnej lub mieszaniny pochodnych 1,3-dioksanu do kompleksu tritlenek siarki-pirydyna zawiera się w granicach od 1:1.1 do 1:1.2.

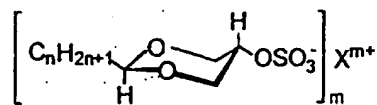
* * *

Przedmiotem wynalazku są nowe sole siarczanów pochodnych 1,3-dioksanów o nazwach cis- i trans-2-alkilo-5-hydroksy-1,3-dioksany i wzorach ogólnych przedstawionych na rysunku wzorami, odpowiednio 1 i 2, w których *n* wynosi od 7 do 13, *m* wynosi 1 lub 2, *X* stanowi kation metalu z pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, takiego jak lit, potas, cez, magnez, wapń lub bar, kation amonowy lub kation pirydyniowy.

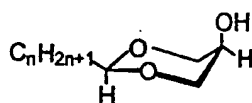
Nowe sole wykazują aktywność powierzchniową na granicach międzyfazowych i przeznaczone są do stosowania jako składniki aktywne środków piorących, zwilżających, solubili-



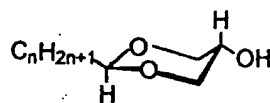
wzór 1



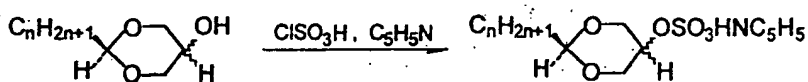
wzór 2



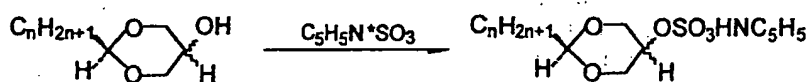
wzór 3



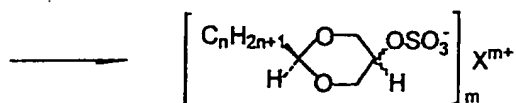
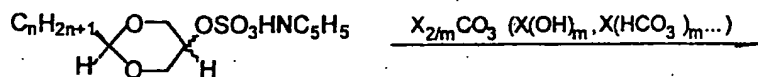
wzór 4



schemat 1



schemat 2



schemat 3

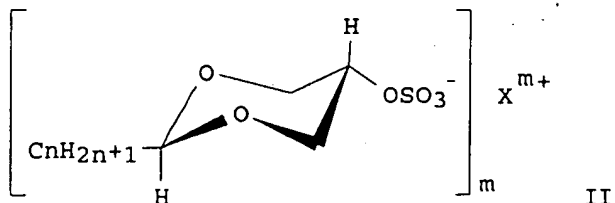
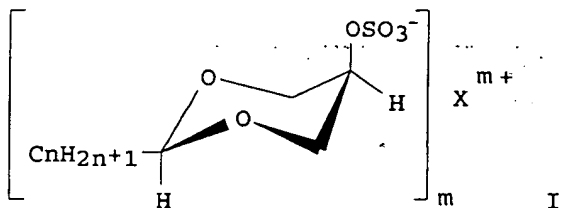
646-06-0D, Dioxolane, derivs
 RL: THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); USES (Uses)
 (treatment of sepsis with high doses of riboflavin or derivs)

RN 646-06-0 CAPLUS
 CN 1,3-Dioxolane (6CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)



L9 ANSWER 3 OF 35 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN
 ACCESSION NUMBER: 2003:346818 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 138:323055
 TITLE: Manufacture of novel sulfate salts of cis- and
 trans-2-alkyl-5-hydroxy-1,3-dioxanes
 INVENTOR(S): Piasecki, Andrzej; Burczyk, Bogdan; Sokolowski, Adam;
 Kotlewska, Urszula
 PATENT ASSIGNEE(S): Politechnika Wroclawska, Pol.
 SOURCE: Pol., 6 pp.
 CODEN: POXXA7
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Polish
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PL 177120	B1	19990930	PL 1995-308929	19950602
PRIORITY APPLN. INFO.:			PL 1995-308929	19950602
OTHER SOURCE(S):	MARPAT 138:323055			
GI				



AB Surface-active title salts (I and II; X = Li, K, Cs, Mg, Ca, Ba, ammonium, pyridinium; m = 1, 2; n = 7-13) were manufd. by reacting the parent cis- and/or trans-2-(C7-13-alkyl)-5-hydroxy-1,3-dioxanes with ClSO3H in CCl4 in

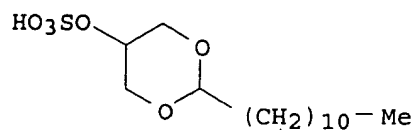
the presence of pyridine, or with SO₃/pyridine complex, then removing the solvent and neutralizing the residue with aq. alc. soln. or suspension of alkali metal or alk. earth metal hydroxide, carbonate or bicarbonate, or NH₄OH. For example, adding 0.0464 mol of SO₃/pyridine complex at ambient temp. in portions to a stirred soln. of 0.0387 mol of a mixt. of cis- and trans-2-undecyl-5-hydroxy-1,3-dioxane in 0.070 dm³ CCl₄ and 2 times 10-3 dm³ pyridine, stirring the mixt. for 1 h at ambient temp. and 6-8 h at apprx. 310.degree.K gave 89% mol.% of a mixt. of cis- and trans-2-undecyl-1,3-dioxane-5-sulfate pyridinium salts, m. 372-376.degree.K and having Krafft point <293.degree. (1% aq. soln.).

IC ICM C07D319-06
 CC 46-3 (Surface Active Agents and Detergents)
 Section cross-reference(s): 28
 ST hydroxydioxane undecyl sulfation surfactant manuf; dioxane
 hydroxy undecyl sulfation surfactant manuf; undecyldioxane
 sulfate pyridinium salt manuf anionic surfactant
 IT Surfactants
 (anionic; manuf. of novel sulfate salts of cis- and
 trans-alkyl(hydroxy)dioxanes as)
 IT 512203-78-0P 512203-80-4P 512203-82-6P
 512203-84-8P 512203-86-0P
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (cis- and trans-isomer mixt.; manuf. of novel sulfate salts of cis- and
 trans-alkyl(hydroxy)dioxanes)
 IT 259738-92-6P 259738-94-8P 512203-89-3P
 512204-29-4P
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (manuf. of novel sulfate salts of cis- and trans-
 alkyl(hydroxy)dioxanes)
 IT 512203-78-0P 512203-80-4P 512203-82-6P
 512203-84-8P 512203-86-0P
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (cis- and trans-isomer mixt.; manuf. of novel sulfate salts of cis- and
 trans-alkyl(hydroxy)dioxanes)
 RN 512203-78-0 CAPLUS
 CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, compd. with pyridine (1:1)
 (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 512203-77-9

CMF C15 H30 O6 S



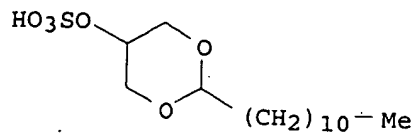
CM 2

CRN 110-86-1

CMF C5 H5 N

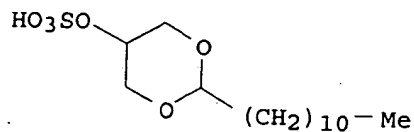


RN 512203-80-4 CAPLUS
CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, calcium salt (9CI) (CA INDEX NAME)



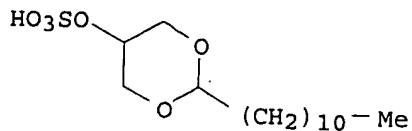
● 1/2 Ca

RN 512203-82-6 CAPLUS
CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, magnesium salt (9CI) (CA INDEX NAME)



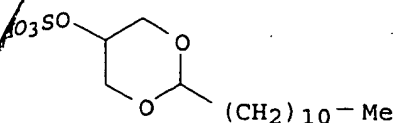
● 1/2 Mg

RN 512203-84-8 CAPLUS
CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, barium salt (9CI) (CA INDEX NAME)



● 1/2 Ba

RN 512203-86-0 CAPLUS
CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, ammonium salt (9CI) (CA INDEX NAME)



● NH₃

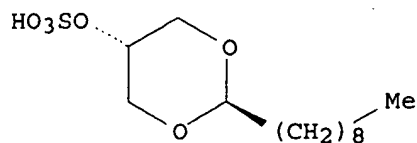
IT 259738-92-6P 259738-94-8P 512203-89-3P
512204-29-4P

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
(manuf. of novel sulfate salts of cis- and trans-
alkyl(hydroxy)dioxanes)

RN 259738-92-6 CAPLUS

CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-nonyl-, hydrogen sulfate, potassium salt, trans- (9CI)
(CA INDEX NAME)

Relative stereochemistry.

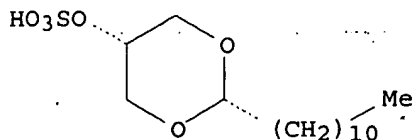


● K

RN 259738-94-8 CAPLUS

CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, potassium salt, cis- (9CI)
(CA INDEX NAME)

Relative stereochemistry.

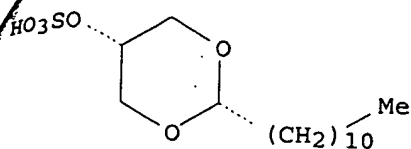


● K

RN 512203-89-3 CAPLUS

CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, lithium salt, cis- (9CI)
(CA INDEX NAME)

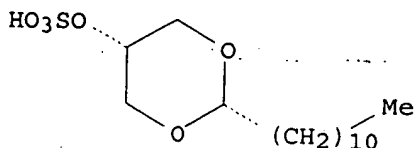
Relative stereochemistry.



● Li

RN 512204-29-4 CAPLUS
CN 1,3-Dioxan-5-ol, 2-undecyl-, hydrogen sulfate, cesium salt, cis- (9CI)
(CA INDEX NAME)

Relative stereochemistry.



● Cs

L9 ANSWER 4 OF 35 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 2002:577434 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 137:291147
TITLE: Identification of proteins from two-dimensional polyacrylamide gels using a novel acid-labile surfactant
AUTHOR(S): Ross, Andrew R. S.; Lee, Peter J.; Smith, Duncan L.; Langridge, James I.; Whetton, Anthony D.; Gaskell, Simon J.
CORPORATE SOURCE: Plant Biotechnology Institute, National Research Council of Canada, Saskatoon, SK, S7N 0W9, Can.
SOURCE: Proteomics (2002), 2(7), 928-936
CODEN: PROTC7; ISSN: 1615-9853
PUBLISHER: Wiley-VCH Verlag GmbH
DOCUMENT TYPE: Journal
LANGUAGE: English

AB Protein identification by peptide mass mapping usually involves digestion of gel-sepd. proteins with trypsin, followed by mass measurement of the resulting peptides by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS). Pos. identification requires measurement of enough peptide masses to obtain a definitive match with sequence information recorded in protein or DNA sequence databases. However, competitive binding and ionization of residual surfactant introduced during PAGE (PAGE) can inhibit solid-phase extn. and MS anal. of tryptic peptides. We have evaluated a novel, acid-labile surfactant (ALS) as an alternative to sodium dodecylsulfate (SDS) for two-dimensional (2-D) PAGE sepn. and MALDI-MS mapping of proteins. ALS was substituted for SDS at the same concn. in buffers and gels used for 2-D PAGE. Manual and automated procedures for spot cutting and in-gel digestion were used to process Coomassie stained proteins for MS anal. Results indicate that